

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОЇ ПЛОЩІ ПОВЕРХНІ ДИСПЕРСНОГО НАПОВНЮВАЧА З ВИКОРИСТАННЯМ НАБЛИЖЕНИХ ЧИСЛОВИХ МЕТОДІВ

Дисперсні наповнювачі можна охарактеризувати особливостями їхнього впливу на властивості полімерних композитів. В цьому плані при оцінюванні фізичних характеристик дисперсних наповнювачів важливо враховувати такі параметри дисперсних частинок, як форма, дисперсність, розподіл частинок за розмірами, їх структурна, кінетична, термодинамічна активність і магнітна природа. У роботі запропоновано новий підхід та розроблено методику дослідження параметрів поверхні дисперсних частинок з використанням методу електронної мікроскопії та комп'ютерної обробки результатів досліджень.

Вступ. Вплив наповнювачів на полімери є визначальним у направленому регулюванні експлуатаційними характеристиками композитів на їх основі. Його можна охарактеризувати зміною фізичних, механічних, структурних, кінетичних, термодинамічних і корозійних властивостей наповнених полімерів. У роботах [1,2] детально розвинуті уявлення про структурну, кінетичну і термодинамічну активність наповнювачів та вплив цих факторів на властивості композитних матеріалів (КМ). Слід зазначити, що хімія поверхні наповнювача має важливе значення при взаємодії полімера з твердими частинками і відповідно, вносить значний вклад у проходження фізико-хімічних процесів взаємодії на межі поділу фаз [2].

Під структурною активністю наповнювача розуміють можливість його поверхні змінювати конформаційний набір макромолекул у полімері при зшиванні останнього [1]. Як правило, структурна активність наповнювача по відношенню до матриці залежить від концентрації, форми і розміру дисперсних частинок, уведених у неї.

Кінетичну активність наповнювача пов'язують з його здатністю впливати на рухливість кінетичних одиниць макромолекул (груп, сегментів, ланцюга), а також – на спектр часів релаксації полімера [3]. При цьому наповнювач може бути кінетично активним відносно усього набору кінетичних одиниць полімера до деяких з них або до однієї конкретної одиниці. У роботах [3,4] показано, що при наповненні полімера відбувається зміна ряду термодинамічних параметрів системи (густини, ентропії, ентальпії). Отже, термодинамічна активність наповнювача полягає у його здатності впливати на стан термодинамічної рівноваги і на значення термодинамічних параметрів полімера. Під хімічною активністю наповнювачів розуміють здатність їх вступати у хімічну взаємодію з макромолекулами олігомера при його полімеризації. Хімічна активність, у свою чергу, залежить від наявності активних центрів на поверхні наповнювача, що здатні взаємодіяти з макромолекулами в'язучого. Зауважимо, що хімічна активність наповнювача суттєво залежить від умов формування композитів і температурно-часових параметрів полімеризації [2,3,5].

У попередніх роботах [6,7] нами введено поняття магнітної активності наповнювача, під якою розуміють здатність вектора магнітного моменту зовнішнього магнітного поля навколо дисперсного феромагнітного наповнювача впливати на зміну конформаційного набору полярних макромолекул (диполів). При цьому вказана активність наповнювача суттєво залежить від топології його поверхні у полімерній системі, а також від його дисперсності. Встановлено [7], що при аналізі впливу наповнювачів на фізико-механічні властивості композитів слід враховувати у комплексі активність наповнювачів.

Відомо [8], що для визначення топології поверхні і полідисперсності частинок наповнювача використовують мікроскопію, ситовий аналіз і седиментаційні методи. Цікаво з наукової та практичної точки зору було б оцінити поверхню дисперсних

частинок з використанням методу електронної мікроскопії, а обробку зображень здійснити за допомогою математичного апарату, реалізованого з використанням вбудованої мови програмування системи MathCad 7.0. Вказана мова дозволяє реалізувати виконання алгоритмів, умов розрахунку та реалізувати обробку досліджуваних файлів зображень. Вказаний підхід дозволив би отримати більш повну і точну інформацію про досліджуваний об'єкт, що дозволяє в подальшому прогнозувати його поведінку при розробці гетерогенних систем.

Мета роботи полягає у розробці методики на основі методів оптичної і електронної мікроскопії з подальшою математичною обробкою результатів з використанням програмного забезпечення у системі MathCad для визначення площі поверхні дисперсних частинок наповнювача.

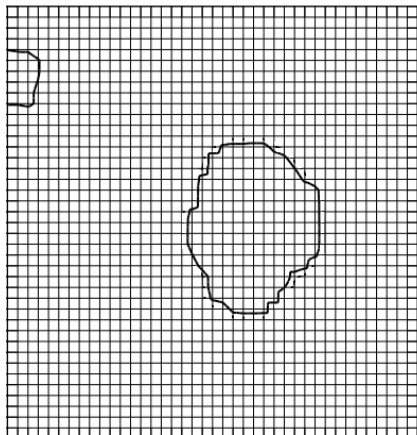
Об'єкти та методи дослідження. На попередньому етапі досліджень з метою порівняльного аналізу ефективності впливу наповнювача на процеси структуроутворення у матриці вибрано частинки різної магнітної природи (діа-, пара-, феромагнетики). Це, зокрема, дисперсні частинки карбїду кремнію, карбїду бору і фериту марки 1500НМ3, зернистість яких становила 63 мкм.

На першому етапі проводили фотографування зразків з допомогою мікроскопа марки OLYMPUS C-8080 з витримкою при фотографуванні 2 ± 0.1 сек, в результаті чого отримували фотографії у форматі JPEG при збільшенні у 10^4 разів. Зображення з отриманих фотографій записували на персональному комп'ютері (рис.1).

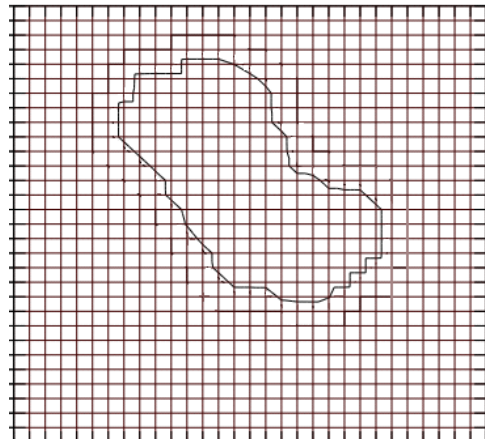
На другому етапі проводили обробку фотографій в інтерактивному режимі у системі MathCad з обчисленням ефективного периметра і ефективного площі поверхні дисперсних частинок. З метою порівняльного аналізу та підтвердження достовірності отриманої інформації авторами вибірково вибрано три дисперсні частинки одного наповнювача.

Визначення характеристик розподілу зерен наповнювача тісно пов'язано з оцінками периметра проекцій останніх як елементів дискретної множини. Лінійні розміри мікрооб'єктів, зокрема довжина, можуть бути оцінені з допомогою метрики Рімана для поверхонь нульової кривизни [9,10]. У даному випадку, при розгляді проекції зразків метрика зводиться до вигляду:

$$dS = \sqrt{\sum_i dx_i^2} \pm l_0. \quad (1)$$



а)



б)

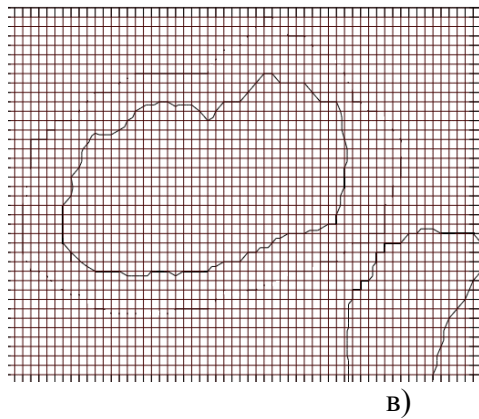


Рисунок 1 - Загальний вигляд зображень дисперсних частинок, які підлягали комп'ютерному аналізу: а) SiC (масштаб $10^4:2$); б) B_4C (масштаб $10^4:1$); в) ферит (масштаб $10^4:1$).

Точність вимірів l_0 визначають пробним тілом досліджуваної області, яким у нас є піксель цифрового зображення, оскільки меншого елемента для кожного окремого експерименту у даному випадку не існує. Виміри, що проводили за допомогою таким чином встановленого масштабу, будуть мати відповідну точність і метрика носитиме статистичний характер.

У наших дослідженнях для k -тої елементарної ділянки Δl_k визначали елемент довжини ΔS_k у межах проекції об'єкта через горизонтальні Δx_k та вертикальні Δy_k прирости координат руху пробної точки вздовж дуги периметра:

$$\Delta S_k = \sqrt{\Delta x_k^2 + \Delta y_k^2} \pm l_k, \quad (2)$$

де величина похибки l_k є рівномірно розподіленою випадковою величиною. Якщо вимір здійснюють деякою градуйованою шкалою, тоді показ умовної стрілки, що вказує на деяке проміжне значення між двома поділками, має рівномірний розподіл [11].

В областях, ефективні радіуси яких менші l_0 , існуючі точки досліджуваних об'єктів не розрізняються, а тому не можуть вважатись окремими. Простір вимірювань має зернисту структуру, кожна окрема точка якого оточена сферою з радіусом l_0 .

Таким чином, формулу для елемента довжини ми можемо модифікувати, прийнявши:

$$\Delta x_k = \Delta x = 2l_0.$$

Для визначення довжини L морфологічного периметра, розбиваємо його на вибрані дуги L_m так, щоб кількість спільних точок з довільною прямою, паралельною хоча б до однієї з осей вибраної системи координат, була не більше однієї. Тоді, якщо:

$$L_m = \sum_k \Delta S_k \quad (3)$$

і, враховуючи зауваження про рівномірний розподіл похибки вимірювання, отримуємо:

$$L_m = 2l_0 \sum_k \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta y_k}{2l_0} \right)^2} \pm \theta_k \right), \quad (4)$$

де

$$0 \leq \theta_k < 0,5 \cdot 10^{-M},$$

M – невід'ємне ціле число.

Звідси ж виходить, що для найкращої точності обчислення периметра P , де:

$$P = \sum_{m=1}^n L_m.$$

З врахуванням кількості дуг L_m розбиття отримуємо формулу для обчислення ефективного периметра:

$$P = 2l_0 \left(\sum_{m=1}^n \sum_k \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta y_{k,m}}{2l_0} \right)^2} \pm \Delta \right), \quad (5)$$

де Δ - гранична похибка, оцінка якої здійснюється нерівністю:

$$0 < \Delta \leq 0,75 \cdot 10^{\lg \sqrt{N-M}}.$$

Оцінку граничної похибки здійснюють для надійності $\gamma = 0,99$ і N – верхньої межі числа пікселів, по яких проходить ефективна межа, тобто без врахування кратності проходу реальної межі по кожному пікселю [12]. Зокрема, для $M=0$ і $N \approx 100$, маємо $\Delta \leq 7,5$ (пікселів).

Згадані зауваження дають змогу після оцінки величини l_0 у пікселях (1 піксель дорівнює $10583 \cdot 10^{-6}$ мм) отримати значення периметрів проекцій зерен наповнювача у кожному з замірів зразків з точністю до 10^{-6} мм. Це на кілька порядків перевищує шорсткість поверхні частинки, що оцінюється в межах $R_a=0.02$.

У перших трьох замірах оцінено також ефективний агрегований діаметр:

$$d^a = \sqrt{d_{\min} d_{\max}}$$

та міру округлості зразків:

$$C = \frac{\pi \cdot d^a}{P}.$$

Міра округлості характеризує близькість форми проекції зразка до округлої форми і прямує до одиниці.

Зауважимо також, що усі характеристики стосуються ефективного периметра, тобто такого, який не враховує деталей, дрібніших від межевої величини l_0 .

Площу поверхні дисперсних частинок оцінювали, виходячи з класичних положень і враховуючи агрегований діаметр:

$$S^a = \pi (d^a)^2. \quad (6)$$

Відомо [2], що однією з найбільш важливих характеристик композитних систем на початкових етапах формування є їх стійкість до седиментації наповнювачів або компонентів системи. У зв'язку з цим, у роботі запропоновано методику визначення коефіцієнта седиментації дисперсних частинок ν , яка, у свою чергу, дозволяє кількісно проаналізувати міру седиментації наповнювача, виходячи з його структурних параметрів. Зокрема:

$$\nu = \nu \frac{S^a}{V^a} = \frac{6\nu}{d^a},$$

де ν – коефіцієнт взаємодії полімера, що розраховують на одиницю площі поверхні наповнювача.

Виходячи з того, що при дослідженнях використовували одне полімерне в'язуче, то коефіцієнт ν можна вважати сталим, а отже, умовний коефіцієнт седиментації частинок наповнювача розраховували за формулою:

$$\nu_y = \frac{6}{d^a}.$$

Виходячи з прийнятих припущень, слід зазначити, що вказане значення коефіцієнта седиментації не враховує в'язкості в'язучого, хімічної активності і магнітних характеристик наповнювача, а враховує лише топологічні характеристики поверхні дисперсних частинок.

Результати і їх обговорення. Значення середніх розмірів частинок, що враховують при стандартних методиках досліджень, не забезпечують точності при

оцінюванні площі поверхні наповнювача. Це пов'язано з тим, що їх розміри можуть мати значні відхилення від їхнього середнього розміру. Оскільки відмінність у характері розподілу частинок за розмірами суттєво впливає на реологічні та структурні характеристики композитів, то на початкових етапах проведення досліджень визначали площі поверхні частинок. Переважно для оцінки полідисперсності і топології поверхні наповнювача використовують напівлогарифмічні і логарифмічні криві середньочислового або середньомасового розподілу частинок за розмірами. Розподіл частинок за розмірами у логарифмічних координатах будують у вигляді прямої лінії, де відхилення від неї характеризує передісторію і особливості властивостей дисперсного наповнювача [2].

У роботі, використовуючи розроблену методику, що описана вище, на першому етапі досліджень розраховано мінімальний (d_{min}) і максимальний (d_{max}) діаметри дисперсних частинок для мінімально вибраних елементів довжин L_0 (табл.1). Це, у свою чергу, дозволяє розрахувати агрегований діаметр (d^a) і міру округлості (C) кожної частинки й усього наповнювача зокрема як середнє арифметичне усіх значень кожного наповнювача ($C_{сеп.}$). Отримані результати дозволяють стверджувати, що з вибраної гами досліджуваних наповнювачів найменший агрегований діаметр, а також – найбільшу середню округлість мають частинки карбіду кремнію. Навпаки, частинки карбіду бору і фериту мають більш еліпсоїдну форму, а відповідно – меншу міру округлості на 12 і 15% відповідно, що додатково підтверджено дослідженнями з використанням методу електронної мікроскопії (рис.1). Зокрема, показано, що вигляд кривої, яка описує периметр частинки карбіду кремнію, більш наближений до кола, порівняно з контурами інших частинок (рис.1).

На наступному етапі досліджень були розраховані характеристики топології поверхні дисперсних частинок. Зокрема, розраховано периметр (P) і площу поверхні (S) досліджуваних дисперсних частинок, а також граничну похибку (Δ) вимірювань при обчисленні периметра. Зазначимо, що розраховані значення периметра і площі поверхні частинок, які знаходили незалежно, корелюють між собою.

Таблиця 1 - Експериментально визначені характеристики дисперсних частинок

Наповнювач	$L_0 \cdot 10^{-3}$, мм	d_{min} , мм	d_{max} , мм	d^a , мм	C	$C_{сеп.}$
SiC	2.671	0.058	0.074	0.066	0.914	0.912
SiC	2.671	0.064	0.082	0.072	0.939	
SiC	2.671	0.060	0.094	0.075	0.884	
B ₄ C	2.646	0.069	0.196	0.116	0.707	0.803
B ₄ C	5.292	0.079	0.222	0.133	0.756	
B ₄ C	2.646	0.069	0.143	0.099	0.947	
Ферит	5.292	0.055	0.195	0.104	0.671	0.775
Ферит	5.292	0.087	0.124	0.104	0.928	
Ферит	5.292	0.035	0.076	0.052	0.727	

Це підтверджує достовірність отриманих результатів. Крім того, встановлено (табл.2), що максимальні значення периметра і площі поверхні мають частинки карбіду бору, у той час, як вказані характеристики при оцінюванні дисперсних частинок карбіду кремнію і фериту є дещо меншими та приблизно однаковими. Аналіз отриманих даних дозволяє не лише прогнозувати вводити дисперсний наповнювач при оптимальних концентраціях у полімерне в'язуче з метою поліпшення експлуатаційних властивостей композитів, але й оцінювати вклад площі поверхні кожної частинки наповнювача на формування перехідних шарів на межі поділу фаз.

Таблиця 2 - Характеристики топології поверхні дисперсних частинок за експериментальними результатами досліджень

Наповнювач	Ефективний периметр, P , мм	$\Delta \cdot 10^{-3}$, мм	$P_{сер.}$, мм	Ефективна площа, S , мм ²	$S_{сер.}$, мм ²	v_y , мм ⁻¹	$v_{y сер.}$, мм ⁻¹
SiC	0.225	8.0	0.245	0.013	0.015	91.58	84.81
SiC	0.242	5.3		0.016		82.89	
SiC	0.267	5.3		0.018		79.97	
B ₄ C	0.516	7.9	0.466	0.042	0.043	51.70	52.46
B ₄ C	0.552	16.0		0.055		45.17	
B ₄ C	0.329	11.0		0.031		60.52	
Ферит	0.486	3.7	0.355	0.034	0.026	57.69	76.92
Ферит	0.353	7.5		0.034		57.69	
Ферит	0.226	3.7		0.009		115.39	

Важливим у вказаному спектрі випробувань є дослідження коефіцієнта седиментації (v_y) дисперсних частинок за розрахованими і описаними вище параметрами. Виходячи з прийнятих нами припущень, розраховані параметри коефіцієнта седиментації дозволяють прогнозувати поведінку частинок при твердненні гетерогенних систем. Це більш повно дозволить оцінити вплив фізико-хімічних властивостей наповнювача на проходження фізико-хімічних процесів на межі поділу фаз при структуроутворенні композитів. Встановлено (табл.2), що максимальними показниками коефіцієнта седиментації характеризуються частинки карбіду кремнію, у той час, як для частинок B₄C вказані характеристики менші у 1.6 разів. Аналіз отриманих результатів дозволяє стверджувати, що в межах одного середовища олігомерної системи седиментаційна стійкість наповнювача SiC, порівняно з іншими досліджуваними добавками, є достатньо високою. Попередніми дослідженнями показано [6], що умовна в'язкість композиції з вказаним наповнювачем є дещо більшою порівняно з композиціями, наповненими карбідом бору і феритом. Крім того, оцінки характеристик дисперсних частинок доповнюють і конкретизують результати досліджень, наведених у роботі [13]. Це підтверджує викладені результати проведених експериментальних досліджень. При цьому зауважимо, що для більш повного аналізу поведінки наповнювача при твердненні системи слід у комплексі враховувати його хімічну активність і магнітну природу.

Висновки. Дисперсні наповнювачі можна охарактеризувати особливостями їхнього впливу на властивості полімерних композитів, що дозволяє прогнозувати і регулювати проходження міжфазної взаємодії при твердненні композитів. В цьому плані при оцінюванні фізичних характеристик дисперсних наповнювачів важливо враховувати такі параметри дисперсних частинок, як форма, дисперсність, розподіл частинок за розмірами, їх структурна, кінетична, термодинамічна активність і магнітна природа. У роботі запропоновано новий підхід та розроблено методику дослідження параметрів поверхні дисперсних частинок з використанням методу електронної

мікроскопії та комп'ютерної обробки результатів досліджень. На основі проведених експериментальних досліджень групи дисперсних частинок авторами розраховано периметр та площу поверхні частинок наповнювача. Крім того, було оцінено їх відхилення від округлості і коефіцієнт седиментації. Отримані результати можуть бути використані для регулювання фізико-хімічних процесів на межі поділу фаз “наповнювач – в'язуче”, а також для прогнозованого введення добавок різної природи з метою отримання матеріалу з високими експлуатаційними характеристиками. В майбутньому авторами планується на основі проведених досліджень і розробленої методики теоретично розрахувати оптимальний вміст наповнювача у гетерогенній системі з врахуванням його структурної, хімічної активності і магнітної природи.

Discrete fillers can be described by the features of their influencing on property of polymeric composites. In this plan at the evaluation of physical descriptions discrete fillers it is important to take into account such parameters of discrete fillers, as form, dispersion, division of fillers on sizes, their structural, kinetic, thermodynamics activity and magnetic nature. In this work author develop new approach and the method of research parameters surface discrete fillers with using methods of electronic microscopy and computer treatment results of researches.

Література

1. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры.-К.: Наукова думка, 1980.-264с.
2. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров.-М.: Химия, 1989.-192с.
3. Брык М.Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ.-К.: Наукова думка, 1981.-288с.
4. Гойхман А.Ш., Соломко В.П. Полимерные соединения включения.-К.: Наукова думка, 1982.-192с.
5. Брык М.Т., Липатова Т.Е. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем.-К.: Наукова думка, 1986.-С.9-82, 324-345.
6. Букетов А.В. Вплив магнітної природи наповнювачів на реологічні властивості полімеркомпозиційних корозійностійких покриттів // Машинознавство.-1999.-№4.-С.61-62.
7. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Бадишук В.І. Вплив активності наповнювача на властивості епоксидних матеріалів // Вісник ТДТУ ім.І.Пулля, 2003.-Т.8.-№4.-С.12-20.
8. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов.-Л:Химия, 1974.-280с.
9. Жалдак М.І., Рамський Ю.С. Чисельні методи математики.-К.: Радянська школа, 1984.- 206с.
10. Лященко М.Я., Головань М.С. Чисельні методи.-К.: Либідь, 1996.-288с.
11. Овчинников П.П. Вища математика.-Ч.2.-К.: Техніка, 2000.-792с.
12. Чистяков В.П. Курс теории вероятности.-М.: Наука, 1978.-224с.
13. Стухляк П.Д., Добротвор І.Г., Букетов А.В., Золотий Р.З., Тотосько О.В. Розробка методики дослідження параметрів поверхневих шарів у епоксикомпозитах з використанням спектрального аналізу ділянок полімеру // Вісник Технологічного університету «Поділля».-Ч.1.-Т.1.-С.92-98.

Одержано 25.08.2005 р.